

固体内酸素レドックス反応を利用したリチウムイオン電池と第一原理計算

名古屋工業大学

中山 将伸

Li イオン電池は電気自動車車載用バッテリーとして利用されるようになってきているが、航続距離の向上のため更なる高エネルギー密度をもつ正極材料が求められている。そこで、従来材料とは異なり、遷移金属イオンだけでなく酸化物イオン O^{2-} も酸化還元に参加する高エネルギー密度正極材料が注目されている。本来、酸化物イオンはオクテット則を満たす安定な電子構造をとるため、このようなイオン種を酸化させることは難しいと考えられてきたが、遷移金属のレドックスだけでは説明できない可逆容量が実験的に観測されている。このような現象について、酸素二量体の形成や Li-O-Li 結合形成などの説明がなされてきた。

また、横浜国立大学の藪内教授のグループでは、実用的な酸化物イオンの固体内レドックス材料を開発するために、4 元系の無秩序岩塩型構造に注目し、これまでに多くの研究成果を輩出してきた。筆者らは藪内教授と共同し、このような酸化物イオンによるレドックス反応を電子論的に理解するため第一原理計算を行ってきた。本講演では、第一原理計算の結果得られた構成元素、結晶構造、電子構造の役割について、Li-Ti-Mn-O 系材料[1]を題材に詳述する。

また、最近、第一原理計算などで得られた知見に基づいて、安定した固体内酸素レドックス反応を実現する新しい無秩序岩塩型構造 Li-Ni-Nb-O 系材料を見出した[2]。以上の結果を解説し、材料開発における第一原理計算の役割を論じる予定である。

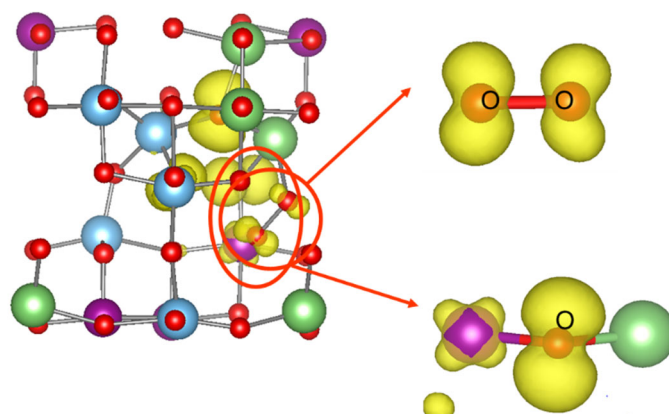


Fig. 第一原理計算により可視化した、蓄電池材料の充電反応(酸化反応)で発生したホールの様子。酸素周辺での酸化が第一原理計算から明らかとなった。

[1] Y. Kobayashi, M. Nakayama, N. Yabuuchi *et al.*, *Materials Today*. **37**, 43-55 (2020).

[2] R. Fukuma, M. Harada, M. Nakayama, N. Yabuuchi *et al.*, *ACS Central. Sci.*, in press (2022).